

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Gebrauchsmuster**
⑩ **DE 297 01 652 U 1**

in d. Ef. gesucht

⑤ Int. Cl.⁸:
G 01 N 27/413
G 01 N 1/10
G 01 N 27/40
B 01 D 61/36

②① Aktenzeichen: 297 01 652.0
②② Anmeldetag: 3. 2. 97
④⑦ Eintragungstag: 3. 4. 97
④③ Bekanntmachung
im Patentblatt: 15. 5. 97

71

DE 297 01 652 U 1

⑦③ Inhaber:

Sellmer-Wilsberg, Sylvia, Dr., 53619 Rheinbreitbach,
DE; Wilsberg, Hans Werner, 53619 Rheinbreitbach,
DE

⑦④ Vertreter:

Müller-Gerbes, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 53225 Bonn

⑤④ Sonde zum Messen von flüchtigen Bestandteilen in einer wässrigen Lösung

DE 297 01 652 U 1

Beschreibung

5

Dr. Sylvia Sellmer-Wilsberg
D-53619 Rheinbach

10

Hans-Werner Wilsberg
D-53619 Rheinbach

Sonde zum Messen von flüchtigen Bestandteilen
in einer wässrigen Lösung

15

Die Erfindung befaßt sich mit einer Sonde zum Messen von flüchtigen Bestandteilen in einer wässrigen Lösung, wie der Bestimmung der Alkoholkonzentration einer wässrigen Lösung, mit einem Sondenkörper und hierin angeordneter Membran und Gassensor, der auf die durch die Membran permeierenden Gase anspricht, wobei zwischen Membran und Sensor eine mit Luft gefüllte Meßkammer gebildet ist.

Eine Sonde zur Entnahme von flüchtigen Komponenten aus Flüssigkeiten oder Gasen, beispielsweise zwecks Konzentrationsbestimmung, die mit einer Permeationsmembran sowie einem Sensor arbeitet, ist beispielsweise aus der EP-A 0174 417 und der EP-A 0054 537 bekannt geworden. Bei diesen bekannten Sonden werden Permeationsmembrane auf Basis eines schlauchförmigen Silikonkörpers eingesetzt, durch welche die zu messenden flüchtigen Komponenten in den Flüssigkeiten entsprechend ihrer Konzentration mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten permeieren und dann auf den Sensor treffen, welcher auf Grund seiner elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration der zu messenden Komponenten seinen Widerstand ändert und entsprechende Meßsignale abgibt. Halbleitersensoren zur Anwendung in derartigen Sonden sind bekannt und handelsüblich erhältlich.

- Bei den bekannten Sonden erweist es sich als nachteilig, daß durch Anwendung der schlauchförmigen Silikonmembranen, die keine stoffspezifische Trennwirkungen erzeugen, nicht nur der gewünschte zu messende Stoff/Gas aus der Flüssigkeit abgetrennt und gemessen wird, sondern auch weitere Gase und Stoffe das Meßergebnis in bezug auf diesen einen gewünschten Stoff verfälschen.
- 10 Darüber hinaus zeigen die bekannten Silikonmembranen recht begrenzte Diffusionsgeschwindigkeiten insbesondere auch in bezug auf Alkohol, so daß sich die Notwendigkeit ergibt, eine sehr große Membranfläche zur Verfügung zu stellen. Aus diesem Grunde sind bei den bekannten Sondenvorrichtungen die
- 15 Membranen schlauchförmig ausgebildet, um so eine große Membranfläche für den Austausch zur Verfügung zu stellen. Darüber hinaus werden bei den bekannten Anordnungen durch die Vergrößerung der Membran als Mantelfläche auf einem in die zu messende Flüssigkeit hineinragenden Finger für die Abführung
- 20 des permeierenden Gases, in diesem Fall Alkohol, eine Spülung mit einem Trägergas durchgeführt werden, das dann dem Gassensor zugeführt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Sonde zur Bestimmung insbesondere von flüchtigen Bestandteilen in einer wässrigen Lösung, bevorzugt der Alkoholkonzentration einer wässrigen Lösung, zu schaffen, die eine höhere Meßgenauigkeit ermöglicht und zugleich den Bau einer vereinfachten Meßvorrichtung ermöglicht.

- 30 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einer Sonde gemäß Gattungsbegriff erreicht, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Sondenkörper ein von der vorderen Stirnseite durchgehendes Lumen aufweist, und nahe der vorderen Stirnseite eine flache
- 35 quer zum Lumen verlaufend angeordnete Pervaporationsmembran das Lumen nach außen hin abtrennt und innerhalb des Lumens benachbart der Membran unter Ausbildung der Meßkammer der Sensor angeordnet ist und auf der der Membran abgewandten

- Seite des Sensors ein innerer Körper in das Lumen von der rückwärtigen Stirnseite des Sondenkörpers eingeführt ist, der zumindest den Sensor positioniert und der eine Durchgangsbohrung mit bezüglich der Größe definierter Auslaßöffnung für den Austausch der in der Meßkammer enthaltenen Luft und Gase mit der Atmosphäre aufweist.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den kennzeichnenden Merkmalen der Unteransprüche entnehmbar.

10

Erfindungsgemäß wird nicht mehr eine Permeationsmembran auf Basis von Silikon, wie bisher üblich, eingesetzt, sondern eine sogenannte Pervaporationsmembran.

15

Unter Pervaporation ist eine Kombination von Verdampfen und Membranpermeation zu verstehen. Hierbei handelt es sich um eine Membrantrenntechnik, bei der die eine Seite einer porenlosen Polymermembran - Pervaporationsmembran - mit einer flüssigen Mischung verschiedener Komponenten in Kontakt ist,

20

während auf der anderen Membranseite das Permeat in der Dampfphase entfernt wird. Der transmembrane Fluß wird durch einen Partialdruckgradienten über die Membran verursacht. Dieser kann durch Anlegen eines Vakuums auf der Produktseite erreicht werden oder durch Vorbeiführen eines Trägerstromes.

25

Der Partialdruckgradient kann auch durch eine Temperaturdifferenz über beide Membranseiten erzeugt werden. Erfindungsgemäß wird eine für die Pervaporation geeignete Membran für die Messung der Alkoholkonzentration in einer wässrigen Lösung benutzt.

30

Als besonders geeignet für eine Trennwirkung, die sich ausdrücklich auf Ethanol bezieht, hat sich eine Pervaporationsmembran erwiesen, die auf Basis von Polyetherimid hergestellt ist und eine selektive Schicht auf Basis von Polyoctalmethylsiloktan mit einer selektiven Schichtdicke von ca. 16 μm aufweist.

Die für die Erfindung einsetzbaren Halbleitergassensoren sind ebenfalls handelsüblich erhältlich, wie auch die eingangs der Beschreibung erwähnten europäischen Offenlegungsschriften beschreiben. Beispielsweise können für die Erfindung

- 5 Halbleitergassensoren der Unitronic GmbH mit der Handelsbezeichnung TGS 822 eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Sonde zeichnet sich durch einen besonders einfachen Aufbau aus mit einem äußeren Sondenkörper mit einem
10 durchgehenden Lumen und einem von einer Seite in das Lumen des Sondenkörpers einsetzbaren zweiten sogenannten inneren Körper. Bevorzugt sind sowohl der Sondenkörper als auch der innere Körper zylindrisch ausgebildet, ebenso die Lumen und Bohrungen. Damit wird es möglich, in sehr einfacher Weise die
15 Sonde durch Ineinanderstecken aufzubauen, wobei die Pervaporationsmembran nicht mehr wie im Stand der Technik schlauchförmig, sondern nur noch als flache Scheibe ausgebildet ist und das Lumen an der Stirnseite des Sondenkörpers quer überspannend im Inneren des Sondenkörpers
20 eine von der äußeren Atmosphäre und Umgebung abgetrennte Meßkammer bildet. Diese Meßkammer wird dann auf der anderen Seite von dem Sensor begrenzt, so daß von der äußeren Umgebung durch die Pervaporationsmembran eindringende Gase über die Meßkammer zu dem Sensor gelangen und entsprechend durch
25 Widerstandsveränderung desselben ein Signal auslösen, das über Meßleitungen einer entsprechenden Auswerteelektronik, beispielsweise mit Mikroprozessor und Anzeigeeinheit zu geführt wird.

30 Um eine genaue Positionierung und auch eine leichte Reinigungsmöglichkeit der Sonde zu ermöglichen, wird bevorzugt der äußere Sondenkörper zweiteilig ausgebildet, indem nämlich im vorderen Stirnbereich eine Stirnkappe oder Schraubkappe vorgesehen wird, die die Pervaporationsmembran aufnimmt und
35 die dann auf den eigentlichen Sondenkörper stirnseitig aufgeschraubt oder mittels Bajonettverschluß aufgesetzt wird. Dann ist die Pervaporationsmembran zwischen Stirnseite und Schraubkappe fixiert, während der Sensor innerhalb des

Sondenkörpers im Lumen in einer bestimmten Position eingesetzt und gehalten ist. Die Abfuhr der Luft aus Meßkammer erfolgt dann durch den inneren Sondenkörper, der mit einem durchgängigen Kanal und einer definierten Auslaßöffnung versehen ist. Auf diese Weise sind stets die gewünschten definierten Volumenverhältnisse herstellbar, die ein genaues Messen der Alkoholkonzentration in einer wässrigen Flüssigkeit mittels durch die Pervaporationsmembran permeierenden Alkohols, der dann mit dem Sensor gemessen wird, ermöglichen.

10

Die Erfindung wird nachfolgend in der Zeichnung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert. Es zeigen

15

Fig. 1 eine Sonde zum Messen der Alkoholkonzentration mit einem einteiligen äußeren Sondenkörper in der schematischen Darstellung im Längsschnitt und

20

Fig. 2 eine Sonde zum Messen der Alkoholkonzentration, bei der der äußere Sondenkörper zweiteilig mit einer Stirnkappe ausgebildet ist, ebenfalls im schematischen Längsschnitt.

25

30

35

Die Sonde nach Fig. 1 umfaßt den zylindrischen Sondenkörper 1, der rohrförmig ausgebildet ist und an seiner vorderen Stirnseite 12 teilweise verschlossen und zentrale Eintrittsbohrung 17 aufweist. Im Inneren weist der rohrförmige zylindrische Sondenkörper 1 das Lumen 11 auf, das von der Eintrittsbohrung 17 bis zur rückwärtigen Stirnseite (13) durchgehend ausgebildet ist. Das Lumen 11 des Sondenkörpers 1 ist im Bereich der vorderen Stirnseite 12 durch die eingelegte Pervaporationsmembran 6 nach außen abgetrennt. Die Pervaporationsmembran 6 liegt hier an der Innenseite der Stirnwand des Sondenkörpers 1 an. Unter Zwischenlage eines Dichtringes 5 ist dann der Halbleitersensor 8 in dem Lumen 11 angeordnet, wobei zwischen der Membran 6 und dem Sensor 8 die mit Luft gefüllte Meßkammer 9 gebildet ist. Auf der der Membran abgewandten Seite des Sensors 8 schließt sich der in das Lumen von der rückwärtigen Stirnseite 13 des Sondenkörpers

1 eingesetzte innere Körper 2 an, der ebenfalls als
rohrförmiger zylindrischer Körper ausgebildet ist und eine
durchgehende Bohrung 20 aufweist, die am stirnseitigen
rückwärtigen Ende in einer in bezug auf die Größe definierten
5 Auslaßöffnung 23 mündet.

Die erfindungsgemäße Alkoholsonde ist so aufgebaut, daß die
Pervaporationsmembran 6 mit dem Gassenor 8 kombiniert ist,
wobei die Pervaporationsmembran 6 als flache Scheibe am Ende
10 des durch das Lumen 11 offenen zylindrischen Sondenkörpers 1
angeordnet ist und so einen Luft gefüllten Raum 9 als
Meßkammer im Inneren des Sondenkörpers 1 von der zu
analysierenden Flüssigkeit abtrennt. Auf der von der
Flüssigkeit F abgewandten Seite der Membran 6 befindet sich
15 unter Zwischenbelassung der Meßkammer, d.h. des mit Luft
gefüllten Raumes 9, der Gassensor 8, der über einen Widerstand
8 durch Veränderung des Widerstandes mit einem Signal auf die
sich verändernde Alkoholkonzentration in der Meßkammer 9 durch
den durch die Membran 6 permeierenden Alkohol reagiert.

20.

Der Gassensor 8 ist so in dem zylindrischen Körper 1, d.h. in
dessen Lumen 11, untergebracht und wird von dem zweiten in den
ersten Sondenkörper 1 in das Lumen 11 eingeführten Körper 2
positioniert, daß der Sensor mit der Vorderseite seines
25 Gehäuses unter Zwischenlage des Dichtringes 9 die Membran 6
gegen das stirnseitige vordere Ende des Sondenkörpers 1 drückt
und festlegt. Die Meßkammer 9 kann die in ihr vorhandene Luft
nur durch die am hinteren Ende des inneren Körpers 2
befindliche Auslaßbohrung 23 mit definiertem Durchmesser über
30 den Kanal 20 mit der Atmosphäre austauschen. Innerhalb der
Meßkammer 9 entsteht so ein Gasgemisch, dessen Alkoholgehalt
in ständigem Diffusionsgleichgewicht mit der zu messenden
Flüssigkeit F steht. Die Alkoholkonzentration der
Meßkammeratmosphäre erzeugt die Widerstandsveränderung an der
35 Oberfläche 8a des Gassensors 8. Diese Widerstandsänderung kann
mit Hilfe geeigneter Algorithmen in eine mathematische
Beziehung mit der Alkoholkonzentration gebracht werden, d.h.
das Meßsignal wird auf einen Rechner gegeben. Der Sensor 8 ist

über eine hier nicht dargestellte Meßleitung mit der Steckverbindung 3 und einer Leitung 4 mit dem Rechner, d.h. der Auswerteelektronik verbunden.

- 5 In der Fig. 2 ist eine Abwandlung der Sonde nach Fig. 1 dargestellt, bei der der Sondenkörper 1 insoweit zweiteilig ausgebildet ist, als an seinem vorderen stirnseitigen Ende 13 eine Schraubkappe 7 ausgebildet ist, die über das stirnseitige Ende aufgesetzt und beispielsweise mittels eines
- 10 Schraubgewindes fixiert wird. Bei dieser Anordnung ist in dem durchgehenden Lumen 11 des Sondenkörpers 1 ebenfalls der Sensor 8 mit seinem Sensorstecker 8b untergebracht und zum rückwärtigen stirnseitigen Ende 13 des Sondenkörpers hin durch den eingesteckten inneren Körper 2 in seiner Position fixiert.
- 15 Hierbei ist das vordere stirnseitige Ende 12 des Sondenkörpers 1 ebenfalls durch die Stirnwand teilweise verschlossen und läßt nur die Eintrittsbohrung 17 frei, die einen kleineren Durchmesser als der Durchmesser des durchgängigen Lumens 11 aufweist. An der inneren Seite des stirnseitigen Endes 12 des
- 20 Sondenkörpers 1 liegt der Sensor 8 unter Zwischenlage eine Dichtringes 5 an und wird durch den inneren Körper 2 in dieser Position fixiert. Der innere Körper 2 kann wiederum durch eine Überwurfmutter 15, die auf das hintere Ende des Sondenkörpers 1 aufgeschraubt wird, fixiert werden. Die
- 25 Pervaporationsmembran 6 hingegen ist auf der vorderen Außenseite der Stirnseite 12 des Sondenkörpers 1 aufgelegt und wird mittels der darübergesetzten Stirnkappe 7 fixiert. Die Stirnkappe 7 wiederum weist zentral die Austrittsöffnung 71 auf, die mit der zu messenden Flüssigkeit F kontaktiert. So
- 30 kann die Flüssigkeit F durch die Bohrung 71 direkt die Membran 6 erreichen und von hier durch Permeation in die zwischen der Membran 6 und dem Sensor 8 im Bereich der Eintrittsbohrung 17 und des Lumens 11 gebildete Meßkammer 9 gelangen und von hier zu dem Widerstand 8a des Sensors, um ein entsprechendes
- 35 Meßsignal auszulösen. Der Luftaustausch mit der Meßkammer erfolgt dann wiederum über den Kanal 20, der durch den Stecker 8b des Sensors und den inneren Körper 2 nach außen führt. Auch hier sind definierte Austrittsgrößen und Volumina gegeben, so

daß eine hohe Meßgenauigkeit erreichbar ist. Bei der Gestaltung der Alkoholsonde nach Fig. 2 ist die Membran 6 unabhängig von dem Sensor 8 fixierbar und auch beim Auseinandernehmen der Sonde sind diese Teile einzeln
5 austauschbar.

Schutzansprüche

5

1. Sonde zum Messen von flüchtigen Bestandteilen in einer wässrigen Lösung, wie der Bestimmung der Alkoholkonzentration einer wässrigen Lösung, mit einem Sondenkörper und hierin angeordneter Membran und Gassensor, der auf die durch die Membran permeierenden Gase anspricht, wobei zwischen Membran und Sensor eine mit Luft gefüllte Meßkammer gebildet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Sondenkörper (1) ein von der vorderen Stirnseite durchgehendes Lumen aufweist, und nahe der vorderen Stirnseite eine flache quer zum Lumen (11) verlaufend angeordnete Pervaporationsmembran das Lumen nach außen hin abtrennt und innerhalb des Lumens benachbart der Membran unter Ausbildung der Meßkammer (9) der Sensor (8) angeordnet ist und auf der der Membran abgewandten Seite des Sensors (8) ein innerer Körper (2) in das Lumen (11) von der rückwärtigen Stirnseite des Sondenkörpers (1) eingeführt ist, der zumindest den Sensor (8) positioniert und der eine Durchgangsbohrung (20) mit bezüglich der Größe definierter Auslaßöffnung (23) für den Austausch der in der Meßkammer enthaltenen Luft und Gase mit der Atmosphäre aufweist.
2. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sondenkörper (1) an seinem vorderen stirnseitigen Ende (12) durch Ausbildung einer Stirnwand eine gegenüber dem Lumen (11) verkleinerte Eintrittsbohrung (17) aufweist und die Pervaporationsmembran auf der Innenseite der Stirnwand gegebenenfalls unter Zwischenlage eines Dichtringes die Eintrittsbohrung (17) abdeckend angeordnet ist.

3. Sonde nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Pervaporationsmembran
(6) und Sensor (8) ein Dichtring (5) angeordnet ist.
- 5 4. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß der Sondenkörper (1) und der
innere Körper (2) als Zylinderkörper ausgebildet sind.
- 10 5. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß der Sondenkörper (1)
zweiteilig ausgebildet ist, dergestalt, daß der die
vordere Stirnseite umfassende Bereich als auf den
Sondenkörper (1) aufsetzbare und fixierbare Stirnkappe (7)
ausgebildet ist und die Pervaporationsmembran (6) auf der
15 vorderen Stirnseite (12) des Sondenkörpers (1) außen
angeordnet und mittels der Schraubkappe (7) gegebenenfalls
unter Zwischenlage eines Dichtringes fixiert ist und der
Sensor (8) innerhalb des Sondenkörpers (1) angeordnet ist.
- 20 6. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß als Pervaporationsmembran eine
Membran auf Basis von Polyetherimid mit einer selektiven
Schicht auf Basis von Polyoctalmethylsiloxan eingesetzt
ist, deren stoffspezifische Trennwirkung in bezug Ethanol
25 ausgelegt ist.

12.02.97

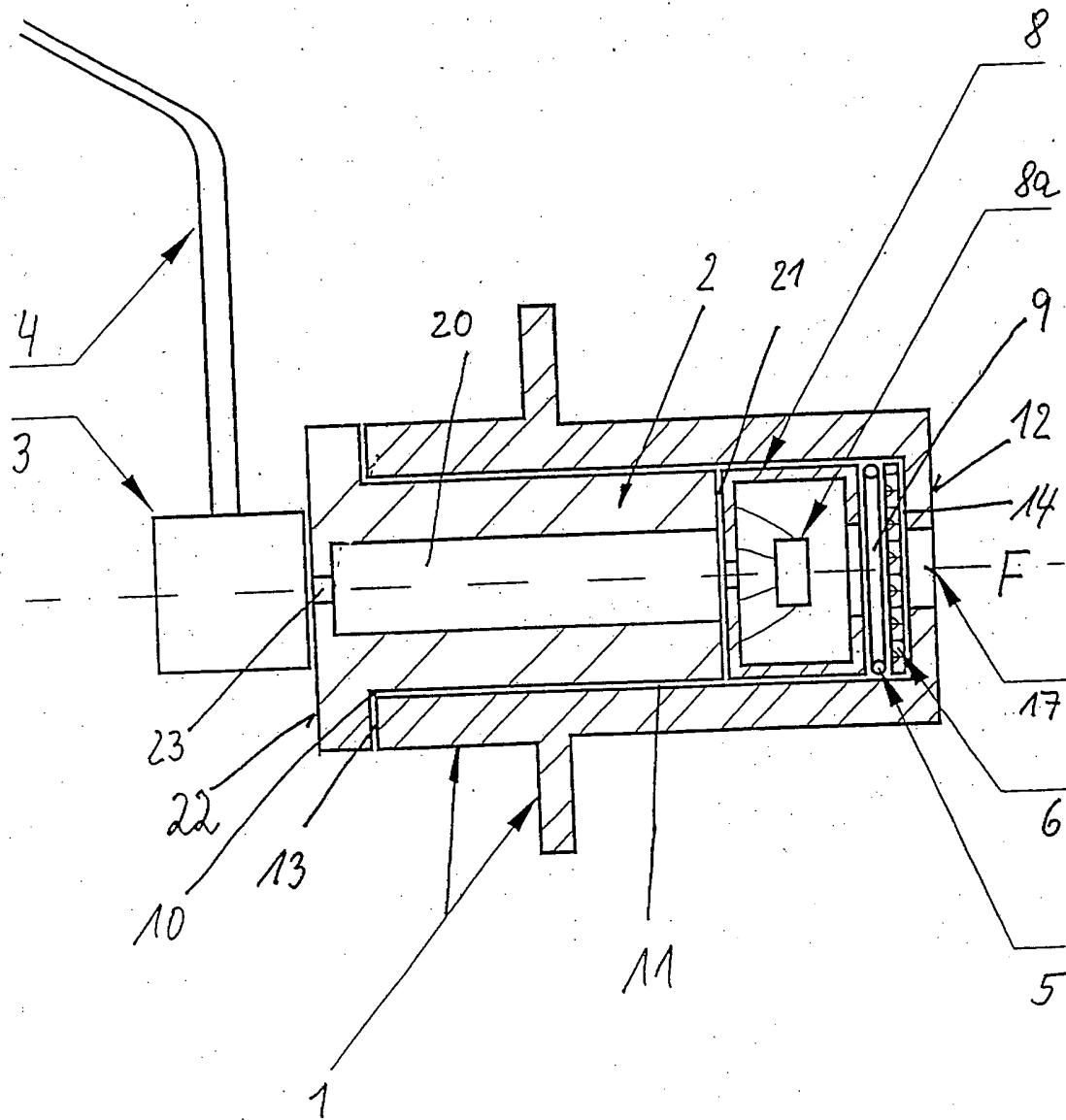


Fig 1

BEST AVAILABLE COPY

12.00.97

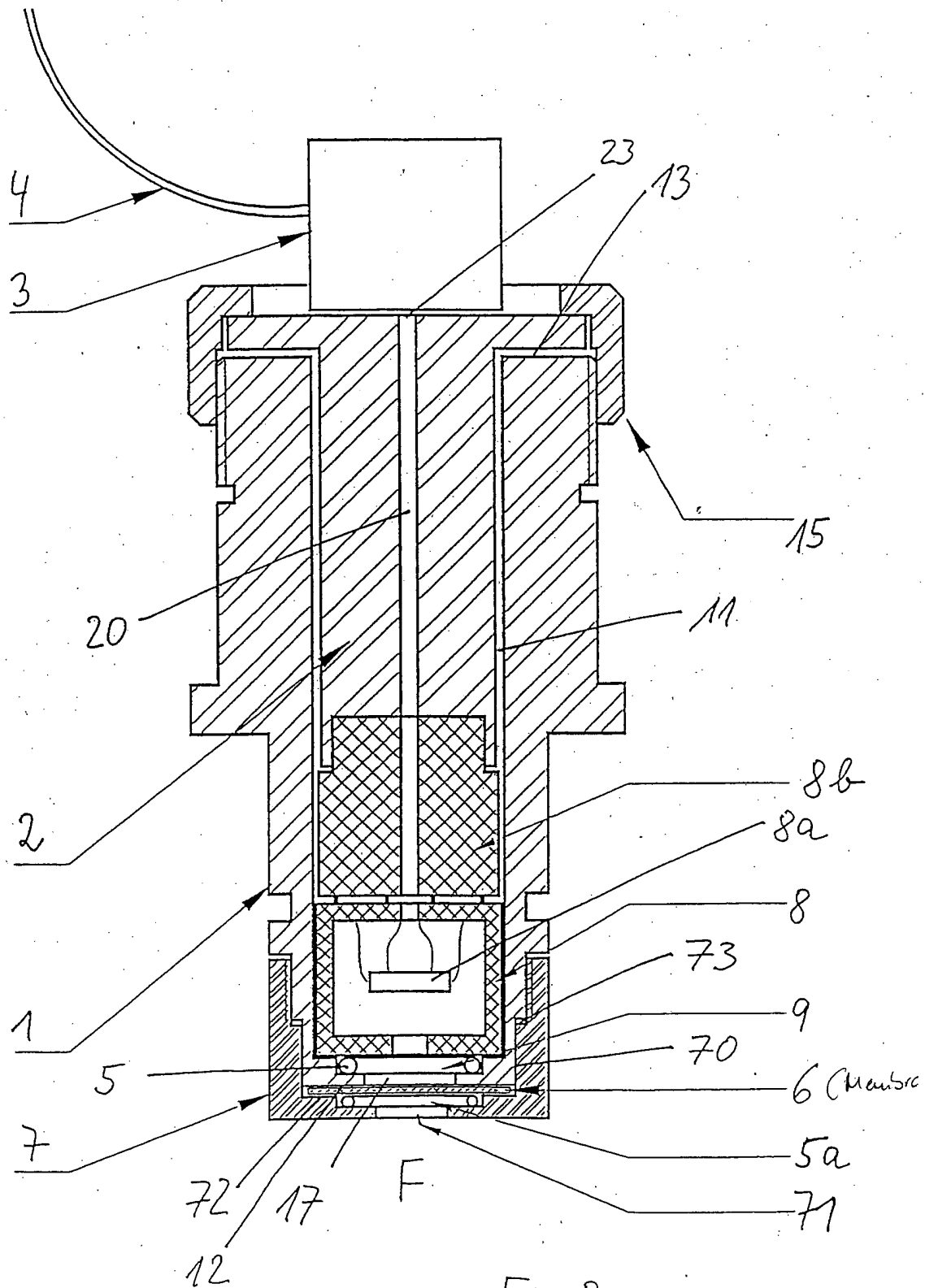


Fig 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY